

MATERIALES COMPUESTOS PREPARADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO Y MEZCLAS MISCIBLES DE POLIMEROS

V.H. Antolín Cerón^(a), S. Gómez Salazar^(a), V.M. Soto García^(b), M. Avalos Borja^(c),
S. M. Nuño Donlucas^{(a)*}

(a)* Departamento de Ingeniería Química. (b) Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI), Universidad de Guadalajara, Blvd. M.G. Barragán 1451, Guadalajara, Jalisco, 44430 México (*) gigio@cencar.udg.mx

(c) Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM, Km 107 carretera Tijuana-Ensenada C.P. 22830 Ensenada Baja California México,

Introducción

Las fibras de carbono (con un diámetro de 7-10 micras) fueron desarrollados durante los años sesentas del siglo pasado, mientras que el desarrollo de las nanofibras de carbono¹ (con diámetros de 20 -500 nanómetros) data de los años ochentas². La existencia de nanotubos de carbono (CNTs) fue reconocida en 1991³. Los CNTs que son materiales altamente estructurados con diferentes propiedades destacables para ser aprovechadas en diversas aplicaciones ingenieriles. Los CNTs pueden ser producidos como nanotubos de pared simple y pared múltiple. Los nanotubos de carbono han sido dispersados en matrices poliméricas usando, procesos de fusión, procesos en solución, o polimerización “*in situ*”. Algunas propiedades y características que pueden alcanzar los materiales compuestos rellenos con CNTs son: alta tenacidad, rigidez, estabilidad térmica, conductividad eléctrica, resistencia a solventes, corrimiento de la temperatura de transición vítrea, e influencia en la cristalización del polímero. Por otra parte en años recientes ha crecido el interés en mezclas de polímeros, debido a la potencial oportunidad de combinar propiedades variando la composición de la mezcla^{4,5}. Las mezclas binarias de polímeros miscibles generalmente exhiben mejores propiedades mecánicas que los inmiscibles, debido a que tienen una morfología más estable⁶.

En esta investigación interesa preparar materiales compuestos cuya matriz esta formada por cuatro mezclas binarias de polímeros: ((i) poli(etileno-co-ácido acrílico) PEAA y poli(2etil-2oxazolina) PEOx, (ii) PEAA y poli(vinil acetato-co- vinil alcohol) PVAc-co-VAh, (iii) PEAA y poli(4vinifenol-co-2hidroxietilmetacrilato) P4VPh-co-2HEMA y (iv) PEAA y poli(vinilpirrolidona-co-vinilacetato) PVP-co-VAc y nanotubos de carbono sintetizados a partir de un poliéster calcinado sobre alúmina.

EXPERIMENTACION

Para la preparación de los nanotubos de carbono, se sintetizó un poliéster de etilén glicol y ácido cítrico, los cuales se mezclaron guardando una relación molar 4:1 en un reactor vidriado de 500mL. A este reactor se le acopló un condensador de serpentín y

agitación magnética. Los monómeros se vierten en el reactor a una temperatura de 50°C hasta que la solución se homogeniza. Después la temperatura se incrementa a 150°C durante 48 horas. La solución tiene una apariencia viscosa café ámbar al final de la reacción. Entonces se carboniza en un crisol introduciéndolo en una mufla a una temperatura de 300 °C durante dos horas, el material carbonizado se tritura con una at de teflón hasta pulverizarlo; posteriormente se vuelve a calcinar sobre un bote de alúmina el cual se usó como catalizador. Este tratamiento se realizó a una temperatura de 400°C durante 8 horas. La identificación de los nanotubos se realizó con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. La caracterización del poliéster se hizo tomando muestras cada 10 horas haciendo un análisis por colorimetría diferencial de barrido, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y cromatografía en permeación de gel.

La preparación de las mezclas binarias con un contenido de poli(etilen-co-ácido acrílico) (0%, 20%, 40%, 60%, y 100%) se hizo por disolución de cada par de polímeros en tetrahidrofurano. Las soluciones se vierten en cajas Petri para evaporar el solvente. De esta forma se prepararon películas las cuales se secaron por 24 hrs a temperatura ambiente hasta la eliminación total del solvente. El análisis por calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo en un equipo Q100 TA Instruments. El equipo fue calibrado previamente con indio. Los experimentos calorimétricos realizados por DSC se realizaron con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Para todas las muestras se reporta un segundo barrido.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro con transformada de Fourier (FTIR) de Perkin Elmer modelo *Spectrum One*. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 2 cm⁻¹ y son un promedio de 100 barridos como mínimo. Las muestras analizadas se prepararon disolviendo ambos polímeros en tetrahidrofurano (THF) para obtener una solución con una concentración de (0.02 g/mL). Una gota de esta solución se depositó en una celda de cloruro de sodio, el solvente se evaporó y la película obtenida se analizó directamente.

Se prepararon materiales compuestos cuya matriz estaba constituida de mezclas ricas en poli(etilen-ácido acrílico) y el relleno consistió en nanotubos de carbono (1 ó 5%), siguiendo el procedimiento anteriormente descrito para la preparación de las mezclas.

Los materiales compuestos fueron estudiados en un analizador termomecánico (TMA) Perkin Elmer 7 para calcular su módulo de Young mediante pruebas de compresión a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSION

Nanotubos de carbono

Las diferentes técnicas de caracterización usadas en este trabajo permitieron identificar tanto cualitativamente como cuantitativamente las propiedades del precursor de los nanotubos de carbono. La caracterización por DSC, reveló que el poliéster sintetizado es un polímero amorfo. La tabla 1 muestra el cambio de la temperatura de transición vítrea (T_g) de dicho poliéster, conforme transcurre el tiempo de reacción. El análisis por FTIR reveló una disminución en la intensidad de las bandas de los grupos hidroxilo conforme avanza la reacción. Esto sugiere que estos grupos químicos se agotan al avanzar la

reacción. Mediciones realizadas por GPC hicieron posible la determinación del peso molecular nos proporciona el peso molecular del polímero precursor, El valor de M_w al final de la reacción fue (aproximadamente 6000 g/mol) esto indica que el poliéster sintetizado es de bajo peso molecular, con características mecánicas pobres Tabla 2.

HRTEM. Con esta técnica se observó la morfología de los nanotubos. En la figura 2 se muestra la micrografía en donde se aprecia nanotubos de carbono de pared múltiple con un diámetro de 20-25 nm y con una longitud de 500 nm a 1micra,

Mezclas de polímeros

La tabla 3 se lista las temperaturas de transición vítrea de las mezclas preparadas. La existencia de una sola temperatura de transición vítrea en las diferentes composiciones de las mezclas de los cuatro sistemas estudiados indican miscibilidad.

Un análisis por FTIR de los cuatro sistemas sintetizados demostró la formación de enlaces de hidrogeno entre los grupos hidroxilos del PEAA y los grupos químicos complementarios de cada uno de los cuatro polimeros amorfos con que el PEAA se mezcló. Esto es, los grupos amida del PEOx, los grupos carbonilo del PVAc-co-VAh, los grupos carbonilo del P4VPh-co-2HEMA y los grupos amida del PVP-co-VAc.

Materiales compuestos.

En laa tabla 4 lista los módulos de Young de los cuatro materiales compuestos de mezclas con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono (0,1, y 5%) es evidente un aumento en el modulo de los materiales compuestos, el cual es mas marcado cuando se adiciona 1 % de nanotubos de carbono.

En la tabla 5, se muestran los porcentajes de cristalinidad y temperaturas de transición vítrea de los materiales compuestos y las mezclas sin relleno. El aumento en el porcentaje de crsitalinidad siguiere que los nanotubos de carbono inducen sitios de nucleación en la región cristalina, y el aumento de la T_g un aumento en la rigidez de la fase amorfa de la matriz de los materiales compuestos. Un análisis por FTIR demostró que en dichos materiales también se forma en laces de hidrogeno y que el fenómeno de miscibilidad se preserva debido a que la mayoría de las composiciones se detecto una sola temperatura de transición vítrea.

Tabla 1. Temperaturas de transición vítrea del poliéster de etilen glicol-ácido cítrico.

Tiempo Hrs	Tg °C
10	-48
20	-32
30	-25
40	-14
48	-1

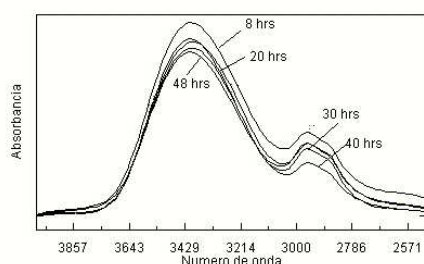


Figura 1. Espectros infrarrojo parciales del poliéster precursor a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 2. Pesos moleculares e índice de polidispersidad del poliéster sintetizado

Tiempo Hrs	Mn gr/mol	Mw gr/mol	IP
8	2106	3825	1.81
20	2578	5920	2.29
30	3275	7184	2.19
42	4000	6602	1.65

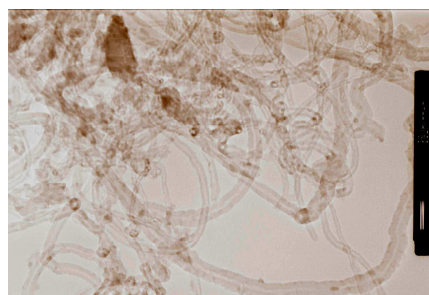


Figura 2. Nanotubos de carbono de pared múltiple de 0.5-1 micra de largo y 20-25nm de diámetro

Tabla 3. Datos calorimétricos de las cuatro mezclas binarias usadas como matrices de los materiales compuestos

%PEAA	ΔH_m	Tg °C	ΔH_m	Tg °C	ΔH_m	Tg °C	ΔH_m	Tg °C
	PEOx		PVAc-co-VAh		P4VPh-co-2HEMA		PVP-co-VAc	
0	0	52	0	39	0	127	0	111
20	3	35	4	38	8	30 120	0	35 103
40	9	28	8	37	9	42	4	27 117
60	12	27	12	34	11	32	11	29
80	18	26	16	31	15	30	17	28
100	24	4	24	4	24	4	24	4

Tabla4. Módulos de Young de mezclas y materiales compuestos con diferentes porcentajes de relleno

% PEAA	% CNTs	<i>E</i> Pa		<i>E</i> Pa		<i>E</i> Pa		<i>E</i> Pa	
		PEOx		PVAc-co-VAh		P4VPh-co-2HEMA		PVP-co-VAc	
80	0	14645	±726	12147	±768	12254	±925	13854	±845
	1	14136	±537	16966	±1564	15936	±339	17343	±1208
	5	16339	±326	17289	±779	14196	±634	18747	±1199
60	0	15964	±1516	13785	±275	17470	±1659	20544	±1951
	1	24386	±1782	22138	±1817	21444	±1170	29264	±2393
	5	19799	±395	16937	±924	18387	±367	26329	±2501

E= Modulo de Young, CNTs=nanotubos de carbono

Tabla 5 Datos calorimétricos de mezclas y de materiales compuestos

% PEAA	% CNTs	Xc	ΔH_m	T _g °C	Xc	ΔH_m	T _g °C	Xc	ΔH_m	T _g °C	Xc	ΔH_m	T _g °C
		PEOX			PVAc-co-VAh			P4VPh-co-2HEMA			PVP-co-VAc		
80	0	21.5	18.4	26	19.2	16.0	31	17.4	15.0	31	20.0	17.4	28
	1	27.3	23.3	27	21.6	18.0	32	25.6	22.2	32	28.1	24.2	28
	5	23.8	20.3	28	19.3	16.1	37	25.8	21.9	32	26.8	23.2	31
60	0	18.4	12.6	27	17.4	11.0	34	15.9	10.7	32	15.4	10.6	29
	1	22.8	15.1	32	21.7	13.7	39	18.2	12.4	35	15.7	10.8	29
	5	19.9	13.2	32	25.0	15.8	38	21.1	14.1	36	26.2	18.0	31

Xc= porcentaje de cristalinidad, ΔH_m = entalpía de fusión, T_g= temp. Transición vítrea

Conclusiones

A partir de un poliéster, producto de la reacción de ácido cítrico y etilen glicol, de bajo peso molecular, se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple. Se prepararon materiales compuestos cuya matriz fue una mezcla de polímeros. Dos de las cuatro mezclas son miscibles (PEAA-PEOX y PEAA-PVAc-co-VAh) y las dos restantes tienen una ventana de miscibilidad (PEAA-P4VPh-co-2HEMA y PEAA-PVP-co-VAc). Los materiales compuestos rellenos con nanotubos de carbono tienen un módulo de Young mayor al de las simples mezclas. Los datos calorimétricos sugieren interacción física entre CNTs y la matriz polimérica debido al aumento que experimenta la T_g y el grado de cristalinidad Xc de los materiales compuestos. Por otra parte se obtuvo evidencia por FTIR de la formación de enlaces de hidrógeno tanto en los materiales compuestos como en sus mezclas. De manera similar el fenómeno de miscibilidad detectado en las mezclas se preserva en los materiales compuestos.

Bibliografía

- 1.-G. G. Tibbetts, M. G. Devour: Regulation of pyrolysis methane concentration in the manufacture of graphite fibers, U.S. patent 4,565,684 (1986).
- 2.-S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 3.- (a) S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasarao, and J. O. Park: Fibers from polypropylene/nano carbon composites, *Polymer*, **43**, 1701 (2002). (b) H. Ma, J. Zeng, M. L. Realff, S. Kumar, and D. A. Schiraldi: Structure, properties, and processing of polyester/nano carbon composite fibers, *Composites Science and Technology*, **63**, 1617 (2003). (c) J. Zeng, B. Saltysiak, W. S. Johnson, D. A. Schiraldi, and S. Kumar: Processing and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Carbon Nano Fiber Composites, *Composites (Part B)*, in press (2003).
- 4.-Paul DR, Newman S. Polymer blends. New York: Academic Press;1978.
- 5.-Utracki LA. Polymer alloys and blends. Munich: Hanser; 1989.
- 6.-Kudva RA, Keskkula H, Paul DR. *Polymer* 1998;39:2447.

